










## METHOD FOR OPERATING A SYSTEM FOR WATER-VAPOR REFORMING OF A HYDROCARBON

**Patent number:** WO9931012  
**Publication date:** 1999-06-24  
**Inventor:** SCHUESSLER MARTIN (DE); ZUR MEGEDE DETLEF (DE)  
**Applicant:** DBB FUEL CELL ENGINES GES MIT (DE); SCHUESSLER MARTIN (DE); ZUR MEGEDE DETLEF (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C01B3/32  
- **european:** C01B3/48; C01B3/32B; C01B3/38A; C01B3/38D; H01M8/06B2  
**Application number:** WO1998EP08174 19981214  
**Priority number(s):** DE19971055814 19971216

**Also published as:**

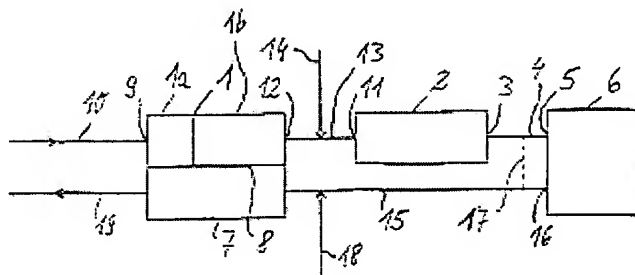
 EP1040079 (A1)  
 US6383468 (B1)  
 EP1040079 (B1)  
 DE19755814 (C1)

**Cited documents:**

 GB2132108  
 EP0217532  
 FR1417757  
 DE4423587  
 WO9600186  
more >>

**Abstract of WO9931012**

The invention relates to a method for operating a system for water-vapor reforming of a hydrocarbon or hydrocarbon derivative parent substance. The invention relates to a method for operating a system for water-vapor reforming of a hydrocarbon or hydrocarbon derivative with a reforming reactor, whereby, according to the invention, the parent substance which is to be reformed undergoes a water-vapor reforming in the reforming reactor when the system is warming up. The invention provides that when the system is cold started, at least one part of the reforming reactor provided as a multifunction reactor unit is operated in a first operational phase as a catalytic burner unit during supply of fuel and a gas containing oxygen, and is operated in a subsequent second operational phase as a unit for partially oxidizing the parent substance. In addition, water is charged shortly before the start of the second operational phase and/or the fuel quantity stream is increased with an increasing temperature in the first operational phase and/or a hypostoichiometric oxygen quantity stream is adjusted in the first operational phase. The inventive method can be utilized, for example, in fuel cell operated motor vehicles in order to obtain the hydrogen which is required for the fuel cells from liquid carried methanol.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C01B 3/32</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/31012</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Juni 1999 (24.06.99)
---	-----------	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/08174  
(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Dezember 1998  
(14.12.98)

(30) Prioritätsdaten:  
197 55 814.3 16. Dezember 1997 (16.12.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):  
DBB FUEL CELL ENGINES GESELLSCHAFT MIT  
BESCHRÄNKTER HAFTUNG [DE/DE]; Neue Strasse 95,  
D-73230 Kirchheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHÜSSLER, Martin  
[DE/DE]; Hämpergasse 18, D-89073 Ulm (DE). ZUR  
MEGEDE, Detlef [DE/DE]; Stuttgarter Strasse 84/4,  
D-73230 Kirchheim (DE).

(74) Anwälte: KOCHER, Klaus-Peter usw.; DaimlerChrysler AG,  
Intellectual Property Management, FTP - C106, D-70546  
Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE).

**Veröffentlicht**

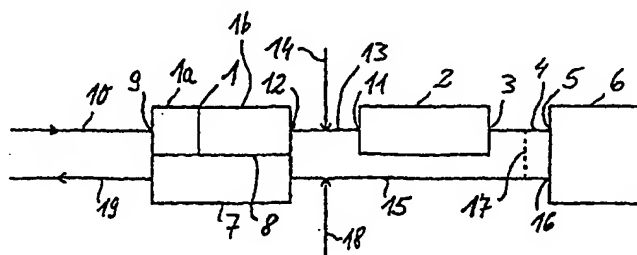
Mit internationalem Recherchenbericht.  
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR OPERATING A SYSTEM FOR WATER-VAPOR REFORMING OF A HYDROCARBON

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BETRIEB EINER ANLAGE ZUR WASSERDAMPFREFORMIERUNG EINES KOHLEN-  
WASSERSTOFFS

**(57) Abstract**

The invention relates to a method for operating a system for water-vapor reforming of a hydrocarbon or hydrocarbon derivative parent substance. The invention relates to a method for operating a system for water-vapor reforming of a hydrocarbon or hydrocarbon derivative with a reforming reactor, whereby, according to the invention, the parent substance which is to be reformed undergoes a water-vapor reforming in the reforming reactor when the system is warming up. The invention provides that when the system is cold started, at least one part of the reforming reactor provided as a multifunction reactor unit is operated in a first operational phase as a catalytic burner unit during supply of fuel and a gas containing oxygen, and is operated in a subsequent second operational phase as a unit for partially oxidizing the parent substance. In addition, water is charged shortly before the start of the second operational phase and/or the fuel quantity stream is increased with an increasing temperature in the first operational phase and/or a hypostoichiometric oxygen quantity stream is adjusted in the first operational phase. The inventive method can be utilized, for example, in fuel cell operated motor vehicles in order to obtain the hydrogen which is required for the fuel cells from liquid carried methanol.



**(57) Zusammenfassung**

Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Wasserdampfreformierung einer Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffderivat-Ausgangssubstanz. Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs oder Kohlenwasserstoffderivats mit einem Reformierungsreaktor, wobei verfahrensgemäß bei warmgelaufener Anlage im Reformierungsreaktor die zu reformierende Ausgangssubstanz eine Wasserdampfreformierung erfährt. Erfindungsgemäß wird beim Kaltstart der Anlage wenigstens ein Teil des Reformierungsreaktors als Mehrfunktions-Reaktoreinheit in einer ersten Betriebsphase als katalytische Brenneinheit unter Zufuhr eines Brennstoffs und eines sauerstoffhaltigen Gases und in einer anschließenden zweiten Betriebsphase als Einheit zur partiellen Oxidation der Ausgangssubstanz betrieben. Dabei wird kurz vor Beginn der zweiten Betriebsphase Wasser zudosiert und/oder der Brennstoffmengenstrom in der ersten Betriebsphase mit steigender Temperatur erhöht und/oder schon in der ersten Betriebsphase ein unterstöchiometrischer Sauerstoffmengenstrom eingestellt. Verwendung z.B. in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen zur Gewinnung des für die Brennstoffzellen benötigten Wasserstoffs aus flüssig mitgeführtem Methanol.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur  
Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, insbesondere auf ein Verfahren zum Betrieb einer mobilen Anlage zur Wasserdampfreformierung von Methanol in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug zur Bereitstellung des für die Brennstoffzellen benötigten Wasserstoffs. Unter dem Begriff Kohlenwasserstoff werden dabei der Einfachkeit halber vorliegend auch Kohlenwasserstoffderivate, wie z.B. Methanol, verstanden.

Bekanntermaßen verläuft die Wasserdampfreformierungsreaktion zur Reformierung von beispielsweise Methanol endotherm und erfolgt bei einer gegenüber Raumtemperatur erhöhten Reaktionstemperatur. Bei einem Kaltstart der Anlage kann daher mit der Wasserdampfreformierungsreaktion nicht sofort Wasserstoff bereitgestellt werden, vielmehr müssen zunächst die Anlagenteile auf eine entsprechende Betriebstemperatur gebracht werden. Gerade im Anwendungsfall von Kraftfahrzeugen besteht jedoch der Wunsch, nach Auslösen eines Startvorgangs des Fahrzeugs und damit auch der Reformierungsanlage möglichst unverzüglich Antriebsleistung durch die Brennstoffzellen zur Verfügung zu haben, was wiederum erfordert, daß die Reformierungsanlage schnellstmöglich Wasserstoff bereitzustellen vermag. Es wurden bereits unterschiedliche Vorgehensweisen für den Kaltstart derartiger Anlagen vorgeschlagen.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

So ist es aus der Patentschrift US 4.820.594 bekannt, in einem Reformierungsreaktorgehäuse neben dem eigentlichen Reformierungsreaktorteil einen Verbrennungsteil vorzusehen, dem beim Kaltstart der Anlage in einer ersten Betriebsphase ein brennbares Kohlenwasserstoff/Luft-Gemisch zugeführt wird, das dort mit offener Flamme verbrannt wird und dadurch den darüberliegenden, reformierungsaktiven Reaktorteil aufheizt. Nach Erreichen einer geeigneten Temperatur wird dann die Reformierungsreaktion gestartet.

Bei einer in der Patentschrift US 5.110.559 beschriebenen Anlage zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs ist das Reformierungsreaktorgehäuse ebenfalls in einen Brennerteil und einen reformierungsaktiven Reaktorteil aufgeteilt, um beim Kaltstart den reformierungsaktiven Reaktorteil durch den Brennerteil aufzuheizen. Im Brennerteil wird hierzu ein brennbares Gemisch entzündet, das aus dem Reformierungsreaktor stammt, wobei schon beim Kaltstart dem Reformierungsreaktor der zu reformierende, brennbare Kohlenwasserstoff zugeführt wird. Die heißen Verbrennungsabgase werden vom Reformierungsreaktor in einen nachgeschalteten CO-Shiftkonverter weitergeleitet, um diesen damit aufzuheizen und dadurch die Anlage schneller auf Betriebstemperatur zu bringen.

Aus der Patentschrift DE 44 23 587 C2 ist es bekannt, daß in einem mit geeignetem Katalysatormaterial, z.B. Cu/ZnO-Material, befüllten Reformierungsreaktor je nach Steuerung der Zuführung der einzelnen Reaktionspartner in den Reaktor und der dort herrschenden Temperatur Wasserstoff wahlweise mittels partieller Oxidation, die exotherm verläuft, und/oder endothermer Wasserdampfreformierung von Methanol gewonnen werden kann. Bei geeigneter Prozeßführung laufen die beiden Reaktionen parallel ab, wobei ein autothermer Reaktionsablauf einstellbar ist. Aus den dort zitierten Patentschriften FR 1.417.757 und FR 1.417.758 ist es außerdem bekannt, bei einem Kaltstart einer Anlage zur Wasserdampfreformierung von Methanol zunächst ein Gemisch aus Methanol und Oxidationsmittel in den Reformierungs-

reaktor einzuleiten, um dort eine entsprechende Verbrennungsreaktion stattfinden zu lassen und damit den Reaktor aufzuheizen. Danach wird die Zufuhr des Oxidationsmittels beendet und stattdessen das zu reformierende Methanol-/Wasserdampfgemisch zugeführt und die Wasserdampfreformierungsreaktion gestartet. Der Wasserstoff wird in den dortigen Anlagen mittels selektiver Wasserstoffabtrennung über wasserstoffdurchlässige Membranwandungen bereitgestellt, die in den Reaktor integriert sind.

In der Offenlegungsschrift EP 0 217 532 A1 ist ein Reaktor zur partiellen Oxidation von Methanol beschrieben, der in einer stromaufwärtigen Zone einen kupferhaltigen Katalysator und in einer stromabwärtigen Zone einen Katalysator aus der Platinelementgruppe aufweist. Bei einem Kaltstart gelangt das zugeführte Gemisch aus Methanol und einem sauerstoffhaltigen Gas durch die stromaufwärtige Zone hindurch in die stromabwärtige Zone, wo eine spontane Methanолоxidation auftritt, die zu einer Erhöhung der Temperatur bis zu einem Wert führt, bei dem sich eine partielle Methanолоxidation in der stromaufwärtigen Zone entwickelt, und zwar nach Art eines "Hot Spot".

In der Offenlegungsschrift WO 96/00186 A1 ist eine selbststartende Wasserstofferzeugungsanlage mit einem Reaktor zur Methanolumsetzung beschrieben, der ebenfalls zum einen ein kupferhaltiges und zum anderen ein Metall der Platinelementgruppe als Katalysatormaterial beinhaltet. Im warmgelaufenen Betrieb erfolgt eine sich selbst aufrechterhaltende partielle Methanолоxidationsreaktion, wobei durch den kupferhaltigen Katalysator eine Zündung einer Oxidationsreaktion des Methanols schon bei Raumtemperatur erreicht werden soll. Außerdem kann im warmgelaufenen Betrieb durch Wasserzufuhr zusätzlich eine Methanolreformierung erfolgen. Um den Kohlenstoffanteil im Produktgas klein zu halten, kann das Produktgas über einen selektiven CO-Oxidationskatalysator oder einen CO-Shiftkatalysator hinweggeleitet werden.

In der Offenlegungsschrift JP 63-129002 (A) ist ein Reaktor zur Methanolumsetzung offenbart, der in Strömungsrichtung aufeinanderfolgend eine Verbrennungskatalysatorzone auf Pd-Basis, eine Zn-Cr-Reformerkatalysatorzone und eine Cu-Zn-Reformerkatalysatorzone aufweist und dem ein Methanol/Wasser-Gemisch sowie Luft zugeführt wird. Im Reformerkatalysatorbereich erfolgt eine Reformierungsreaktion unter Zufuhr von Wärme aus dem benachbarten Verbrennungskatalysatorbett.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Verfahrens der eingangs genannten Art zugrunde, mit dem eine Anlage zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs möglichst rasch auf ihre Betriebstemperatur gebracht und dadurch entsprechend schnell Wasserstoff bereitgestellt werden kann.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung eines Verfahrens mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Bei diesem Verfahren wird wenigstens ein Teil des Reformierungsreaktors als Mehrfunktions-Reaktoreinheit eingesetzt, und zwar bei einem Kaltstart während einer ersten Betriebsphase in einer ersten Funktion als katalytische Brenneinheit und während einer anschließenden zweiten Betriebsphase in einer zweiten Funktion als sogenannte POX-Einheit, d.h. einer Einheit zur partiellen Oxidation des zugeführten Kohlenwasserstoffs.

Die durch die katalytische Verbrennung in der ersten Betriebsphase in dieser Mehrfunktions-Reaktoreinheit erzeugte Verbrennungswärme dient zur Aufheizung wenigstens einer nachgeschalteten Anlageneinheit, z.B. einem anschließenden Teil des Reformierungsreaktors und/oder einem anschließenden CO-Oxidator, und wird durch das heiße Verbrennungsabgas und/oder durch Wärmeleitung dorthin transportiert. Die anfängliche Funktion als katalytische Brenneinheit sorgt für eine rasche erste Aufheizung der Anlage. Die in der anschließenden zweiten Betriebsphase stattfindende partielle Oxidation des Kohlenwasserstoffs verläuft exotherm und erzeugt daher weitere Wärme zur Anlagenauf-



heizung. Gleichzeitig wird in dieser Betriebsphase bereits Wasserstoff erzeugt und steht damit beispielsweise für die Brennstoffzellen eines Kraftfahrzeugs zur Verfügung, bevor dann nach Erreichen einer entsprechenden Betriebstemperatur der Anlage die endotherme Wasserdampfreformierungsreaktion ablaufen kann und weiteren Wasserstoff bereitstellt. Dabei kann gleichzeitig mit der Reformierungsreaktion oder abwechselnd mit dieser eine partielle Oxidationsreaktion stattfinden, um z.B. eine autotherme Prozeßführung zu realisieren, wenn hierfür Bedarf besteht.

Des weiteren beinhaltet das Verfahren eines oder mehrere der drei folgenden Maßnahmen. Erstens kann vorgesehen sein, kurz vor dem Übergang von der ersten auf die zweite Betriebsphase dem zugeführten Gemisch aus Brennstoff und sauerstoffhaltigem Gas Wasser hinzuzufügen. Dadurch lassen sich unerwünschte Spitzenwerte an Kohlenmonoxidgehalt im Produktgasgemisch beim Übergang auf die zweite Betriebsphase vermeiden. Zudem kann das zudosierte Wasser Überhitzungszonen bei der katalytischen Verbrennung vermeiden und als Wärmeträger fungieren, um die bei der katalytischen Verbrennung entstehende Verbrennungswärme in nachgeschaltete Anlageneinheiten weiterzutransportieren. Zweitens kann eine Erhöhung des Brennstoffmengenstroms mit steigender Temperatur der Mehrfunktions-Reaktoreinheit während der ersten Betriebsphase vorgesehen werden, vorzugsweise so, daß der Anteil an unverbranntem Brennstoff im Produktgas gerade noch wünschenswert klein bleibt. Dies bedeutet, daß der Brennstoffmengenstrom in dem Maß erhöht wird, in welchem das Oxidationsvermögen der Mehrfunktions-Reaktoreinheit bezüglich ihrer katalytischen Brennerfunktion mit zunehmender Temperatur anwächst. Drittens kann vorgesehen sein, den Mengenstrom an sauerstoffhaltigem Gas schon im Verlauf der ersten Betriebsphase unterstöchiometrisch einzustellen, wodurch im Produktgas Spaltprodukte, wie Wasserstoff und dergleichen, durch thermische Zersetzung des eingesetzten Brennstoffs, gegebenenfalls im Zusammenwirken mit zudosiertem oder durch die Verbrennung entstandenem Wasser, entstehen. Diese Spaltprodukte können unter

erneuter Luftzugabe verbrannt und so zur Aufheizung nachfolgender Komponenten der Reformierungsanlage genutzt werden.

Durch diese erfindungsgemäße Betriebsweise ist die beispielsweise mobil in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug eingebaute Anlage in der Lage, sehr schnell nach dem Starten Wasserstoff zu liefern und sich rasch auf die für die Wasserdampfreformierungsreaktion notwendige Betriebstemperatur aufzuheizen.

Bei einem nach Anspruch 2 weitergebildeten Verfahren dient der als Mehrfunktions-Reaktoreinheit eingesetzte Teil des Reformierungsreaktors nach Abschluß einer Kaltstartphase im anschließenden Normalbetrieb bei warmgelaufener Anlage in einer dritten Funktion wenigstens zeitweise als Reformereinheit zur Wasserdampfreformierung des zugeführten Kohlenwasserstoffs und/oder CO-Shiftereinheit zur Umwandlung von unerwünschtem Kohlenmonoxid in Kohlendioxid.

Bei einem nach Anspruch 3 weitergebildeten Verfahren wird bereits nach wenigen Sekunden von der ersten auf die zweite Betriebsphase übergegangen, so daß dementsprechend bereits nach wenigen Sekunden Wasserstoff in merklichen Mengen durch die partielle Oxidationsreaktion geliefert werden kann.

Bei einem nach Anspruch 4 weitergebildeten Verfahren wird als Brennstoff für die katalytische Verbrennung in der Mehrfunktions-Reaktoreinheit während der ersten Betriebsphase der zu reformierende Kohlenwasserstoff oder Wasserstoff verwendet. Dies hat den Vorteil, daß der Brennstoff ohne weiteres zur Verfügung steht, da der zu reformierende Kohlenwasserstoff ohnehin in einem Speicher bevorratet ist und der Wasserstoff z.B. während eines vorangegangenen aktiven Betriebs der Anlage erzeugt wird und ein Teil davon für diese spätere Verwendung zwischengespeichert werden kann.

Bei einem nach Anspruch 5 weitergebildeten Verfahren dient ein eingangsseitiger Teil des Reformierungsreaktors als die Mehrfunktions-Reaktoreinheit, während der übrige Reformierungsreaktorteil während der zweiten Betriebsphase wenigstens bereichsweise als Nachreformierungs- und CO-Shiftkonverterstufe fungiert. Dadurch werden die in der vorgeschalteten Mehrfunktions-Reaktoreinheit eventuell nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffanteile in diesem ausgangsseitigen Reformierungsreaktorteil vollends umgesetzt und gleichzeitig das während der Umsetzung in diesem Reaktorteil und in der vorgeschalteten Mehrfunktions-Reaktoreinheit entstandene Kohlenmonoxid durch die sogenannte CO-Shiftreaktion mit Wasser zu Kohlendioxid umgesetzt. Ein zu hoher CO-Anteil im Produktgas des Reformierungsreaktors ist bei Anwendungen in Verbindung mit Brennstoffzellen unerwünscht, da das Kohlenmonoxid in den Brennstoffzellen als Katalysatorgift wirkt.

Bei einem nach Anspruch 6 weitergebildeten Verfahren wird während der zweiten Betriebsphase Wasser in einem höheren Maß zudosiert als im anschließenden Normalbetrieb bei warmgelaufener Anlage. Dies verbessert den Wärmetransport und verringert gegenüber dem Normalbetrieb den CO-Anteil im Prozeßgas.

Bei einem nach Anspruch 7 weitergebildeten Verfahren wird das aus dem Reformierungsreaktor austretende Stoffgemisch durch einen nachgeschalteten CO-Oxidator hindurchgeführt, der somit schon in der ersten Betriebsphase durch das Verbrennungsgas der katalytischen Verbrennung in der Mehrfunktions-Reaktoreinheit aufgeheizt wird und in der zweiten Betriebsphase schon im wesentlichen seine normale Funktion erfüllt. Letztere besteht darin, im durchgeführten Stoffgemisch gegebenenfalls noch vorhandenes Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid zu oxidieren. Zusätzlich wird der CO-Oxidator in der ersten Betriebsphase durch einen eigenen katalytischen Verbrennungsprozeß beheizt. Dazu wird in den CO-Oxidator zusätzlich ein Brennstoff und ein sauerstoffhaltiger Gasstrom eingeleitet.

Bei einem nach Anspruch 8 weitergebildeten Verfahren wird ein dem Reformierungsreaktor und/oder einem diesem vorgeschalteten Verdampfer zugeordneter katalytischer Brenner ab der zweiten Betriebsphase wenigstens teilweise von dem im Reformierungsreaktor gebildeten, wasserstoffhaltigen Produktgas gespeist, wobei dieses optional zunächst durch zwischenliegende Anlagenkomponenten, wie einen CO-Oxidator und den Anodenteil eines Brennstoffzellensystems, hindurchgeführt wird. Soweit das laufend erzeugte Produktgas nicht als Brennstoff ausreicht, kann dem katalytischen Brenner zwischengespeicherter Wasserstoff oder der auch zur Reformierung verwendete Kohlenwasserstoff als Brennstoff zugeführt werden.

Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung werden nachfolgend unter Bezugnahme auf die Zeichnung beschrieben.

Die einzige Figur zeigt ein Blockdiagramm einer erfindungsgemäß betreibbaren Anlage zur Wasserdampfreformierung von Methanol zwecks Wasserstoffgewinnung für ein Brennstoffzellensystem.

Die in Fig. 1 blockdiagrammatisch gezeigte Anlage zur Wasserdampfreformierung von Methanol eignet sich für den mobilen Einsatz in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug zur Bereitstellung des für die Brennstoffzellen benötigten Wasserstoffs aus flüssig mitgeführtem Methanol. Die Anlage beinhaltet, soweit hier primär von Interesse, einen Reformierungsreaktor 1, einen diesem nachgeschalteten CO-Oxidator 2, dessen Auslaß 3 über eine Wasserstoffspeiseleitung 4 mit dem Einlaß 5 des Anodenteils 6 eines Brennstoffzellensystems verbunden ist, sowie einen katalytischen Brenner 7, der über eine wärmeleitende Trennwand 8 in Wärmekontakt mit dem Reaktor 1 steht. Der Reformierungsreaktor 1 ist mit einem Einlaß 9 an eine Reaktorzufuhrleitung 10 angeschlossen, während der CO-Oxidator 2 mit seinem Einlaß 11 an den Reaktorauslaß 12 angeschlossen ist. In die zugehörige Verbindungsleitung 13 mündet eine erste Zwischeneinspeiseleitung 14. Der katalytische Brenner 7 ist eingangsseitig an eine Brennstoffzufuhrleitung 15 an-

geschlossen, die von einem Auslaß 16 des Brennstoffzellen-Anodenteils 6 abführt. Optional ist eine Bypass-Leitung 17 vorgesehen, über die bei Bedarf der den CO-Oxidator 2 verlassende Gasstrom unter Umgehung des Brennstoffzellen-Anodenteils 6 direkt in die Brennstoffzufuhrleitung 15 eingespeist werden kann. Über eine zweite Zwischeneinspeiseleitung 18 kann zusätzlich, soweit erforderlich, Methanol und ein sauerstoffhaltiges Gas in die Brennstoffzufuhrleitung 15 eingespeist werden. Das Verbrennungsabgas des katalytischen Brenners 7 wird über eine Abgasleitung 19 abgeführt.

Der Reformierungsreaktor 1 ist in eine eingangsseitige Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a und den übrigen, ausgangsseitigen Reaktorteil 1b aufgeteilt. Beide Reaktorteile 1a, 1b beinhalten ein geeignetes Katalysatormaterial, z.B. ein Cu/ZnO-Material. Die eingangsseitige Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a kann je nach Eduktzusammensetzung, d.h. je nach Zusammensetzung des über den Einlaß 9 eingeleiteten Stoffgemischs, als katalytische Brennereinheit, als partielle Oxidatoreinheit, d.h. als sogenannte POX-Einheit, oder als reine Reformereinheit arbeiten. In ihren Funktionsweisen als katalytische Brennereinheit und als POX-Einheit ist die Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a kaltstartfähig, da in diesen Betriebsarten exotherme katalytische Reaktionen ablaufen. Darüber hinaus ist der reaktorexterne, mit dem Reaktor 1 über die gasdichte Tennwand 8 in Wärmekontakt stehende katalytische Brenner 7 kaltstartfähig. Bei Bedarf kann auch der CO-Oxidator 2 kaltstartfähig ausgelegt sein.

Die solchermaßen aufgebaute Anlage ist durch Wahl eines geeigneten Betriebsverfahrens bei einem Kaltstart in der Lage, bereits nach einer sehr kurzen Zeitdauer Wasserstoff zu liefern, so daß das Brennstoffzellensystem entsprechend rasch Antriebsleistung bereitzustellen vermag, ohne daß hierzu entsprechend hohe Wasserstoffmengen aus vorangegangenen Betriebszyklen zwischengespeichert werden müssen. Hierzu ist vorzugsweise folgendes Betriebsverfahren vorgesehen.

Nach Auslösen eines Starts der Anlage, z.B. durch Auslösen eines Fahrzeugstarts, wird zunächst eine erste Betriebsphase aktiviert, die nur wenige Sekunden andauert. In dieser ersten Betriebsphase wird die Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a als katalytische Brenneinheit betrieben, wozu ihr flüssiges Methanol oder, falls vorhanden, zwischengespeicherter Wasserstoff als Brennstoff und zudem ein sauerstoffhaltiges Gas, z.B. Luft, zugeführt wird. Der Sauerstoffanteil wird dabei ausreichend hoch gewählt, so daß in der Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a die gewünschte vollständige katalytische Verbrennung des Methanols bzw. Wasserstoffs abläuft. Auf Wunsch kann hierbei die zugeführte Menge an sauerstoffhaltigem Gas und damit der Sauerstoffanteil auch unterstöchiometrisch eingestellt werden, wodurch im Produktgas durch thermische Zersetzung des Methanols, gegebenenfalls unter reaktiver Beteiligung von zudosiertem oder durch die Verbrennung gebildetem Wasser, Spaltprodukte gebildet werden, die unter erneuter Zugabe eines sauerstoffhaltigen Gases zur Aufheizung nachfolgender Anlagenkomponenten oxidiert werden können. Bei Bedarf kann zur Aktivierung der Verbrennungsreaktion eine kurzzeitige elektrische Vorheizung vorgesehen sein.

Die durch die katalytische Verbrennung entstehende Wärme heizt die Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a rasch auf. Ebenso rasch heizt sich der übrige Reaktorteil 1b über Wärmeleitung und das heiße, hindurchgeleitete Verbrennungsabgas der katalytischen Verbrennung im eingangsseitigen Reaktorteil 1a auf. Die Aufheizung der Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a kann weiter dadurch beschleunigt werden, daß der Brennstoffmengenstrom, d.h. die Menge an zugeführtem Methanol, während der ersten Betriebsphase kontinuierlich mit steigender Temperatur des oxidierenden Bereichs der Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a so erhöht wird, wie dies gerade noch nicht zu einem merklichen Anteil an unverbranntem Brennstoff im Produktgas führt. Damit wird das mit zunehmender Temperatur steigende katalytische Verbrennungsvermögen der Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a optimal genutzt. Zusätzlich wird der gesamte Reaktor 1 durch gleichzeitige

Aktivierung des reaktorexternen katalytischen Brenners 7 über die wärmeleitende Trennwand 8 aufgeheizt. Zur Aktivierung des Brenners 7 wird ebenfalls flüssiges Methanol und/oder Wasserstoff sowie ein sauerstoffhaltiges Gas in geeignetem Anteil über die zweite Zwischeneinspeiseleitung 18 in die Brennstoffzufuhrleitung 15 für den Brenner 7 eingespeist.

Der CO-Oxidator 2 wird zum einen durch das hindurchtretende, heiße Verbrennungsgas der katalytischen Verbrennung in der Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a passiv erhitzt. Zusätzlich ist vorzugsweise eine aktive Beheizung desselben dadurch vorgesehen, daß auch in ihm ein katalytischer Verbrennungsprozeß durchgeführt wird. Das üblicherweise in einem solchen CO-Oxidator zur Erfüllung von dessen CO-Oxidationsfunktion im normalen Reformierungsbetrieb der Anlage enthaltene Katalysatormaterial eignet sich auch für die Katalysierung eines solchen flammenlosen Verbrennungsprozesses. Dazu wird über die erste Zwischeneinspeiseleitung 14 wiederum flüssiges Methanol und/oder Wasserstoff sowie ein ausreichender Anteil eines sauerstoffhaltigen Gases in den CO-Oxidator 2 eingespeist, wo dieses Gemisch katalytisch verbrannt wird. Bei Bedarf kann auch im CO-Oxidator 2 und/oder im reaktorexternen katalytischen Brenner 7 eine kurzzeitige elektrische Vorheizung zum Starten des katalytischen Verbrennungsprozesses vorgesehen sein. Falls die in dieser ersten Betriebsphase entstehenden Verbrennungsgase aus dem Reaktor 1 und dem CO-Oxidator 2 keine nachteilige Auswirkung auf das Startverhalten des Brennstoffzellensystems in der anschließenden Betriebsphase haben, werden sie in den Anodenteil 6 desselben eingespeist und erhöhen dort die Temperatur. Ansonsten können sie über die dazu vorgesehene Bypass-Leitung 17 am Brennstoffzellensystem vorbeigeleitet werden.

Sobald die Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a nach den wenigen Sekunden der ersten Betriebsphase eine ausreichend erhöhte Temperatur aufweist, wird zu einer anschließenden zweiten Betriebsphase übergegangen, in der dieser Reaktorteil 1a als POX-Einheit betrieben wird. Durch die dann stattfindende, exotherm

verlaufende partielle Oxidation ist keine weitere Wärmezuführung von außen mehr notwendig. Gleichzeitig wird ab diesem Zeitpunkt durch die partielle Oxidation bereits Wasserstoff erzeugt. Um die geeigneten Bedingungen zur Durchführung der partiellen Oxidationsreaktion einzustellen, wird das Stoffmengenverhältnis von sauerstoffhaltigem Gas zu Methanol für das in die Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a eingeleitete Stoffgemisch gegenüber der ersten Betriebsphase verringert. Das Stoffmengenverhältnis Wasser zu Methanol ist verglichen mit dem anschließenden Normalbetrieb bei warmgelaufener Anlage vorzugsweise erhöht, um dadurch den Wärmetransport zu begünstigen und den CO-Anteil im Reformatgas gering zu halten. Der Gesamteduktstrom wird so nachgeregelt, daß der Methanolumsatz durch die partielle Methanoloxidation stets groß genug ist. Ein zu geringer Methanolumsatz würde die Funktion der Brennstoffzelle stören oder könnte von dem nachgeschalteten katalytischen Brenner 7 nicht bewältigt werden, was zu unerwünschten Methanolemissionen führen würde. Die entnehmbare Leistung der Anlage ist daher in dieser Betriebsphase begrenzt, es steht jedoch immerhin bereits wenige Sekunden nach Anlagenstart eine gewisse Leistung durch die Anlage zur Verfügung.

Um Kohlenmonoxid-Gehaltsspitzen beim Übergang von der ersten auf die zweite Betriebsphase zu vermeiden, ist vorzugsweise vorgesehen, der Mischung aus Brennstoff und sauerstoffhaltigem Gas schon in der ersten Betriebsphase, und zwar erst kurz vor deren Ende, Wasser hinzuzugeben. Durch das in die Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a zudosierte Wasser können zudem Überhitzungszonen bei der katalytischen Verbrennung vermieden werden, und das zudosierte Wasser kann als Wärmetrager zum Weitertransport der in der Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a erzeugten Wärme in die nachgeschalteten Anlageneinheiten fungieren.

Der ausgangsseitige Reaktorteil 1b wird während der zweiten Betriebsphase als Nachreformierungs- und CO-Shiftkonverterstufe verwendet, jedenfalls bereichsweise in denjenigen Zonen, die hierfür schon heiß genug sind. Durch die Shiftkonverterfunktion



wird Kohlenmonoxid, das in einem gewissen Anteil bei der partiellen Methanolveroxydation und der Wasserdampfreformierungsreaktion von Methanol entsteht, mit Wasser über das Wassergas-Gleichgewicht in Kohlendioxid umgewandelt. Der CO-Oxidator 2 arbeitet in der zweiten Betriebsphase schon annähernd normal, wobei beim Übergang von der ersten zur zweiten Betriebsphase die katalytische Verbrennung im CO-Oxidator 2 beendet und stattdessen die CO-Oxydationsreaktion begonnen wird, indem die Zufuhr von Methanol und/oder Wasserstoff über die erste Zwischeneinspeiseleitung 14 gestoppt und stattdessen nur noch ein sauerstoffhaltiger Gasstrom, z.B. Luft, eingeleitet wird. Da somit der CO-Oxidator 2 in der Lage ist, gegebenenfalls noch im Produktgasstrom des Reformierungsreaktors 1 enthaltenes Kohlenmonoxid bis auf unschädliche Anteile zu oxydieren, kann spätestens in dieser zweiten Betriebsphase das Produktgas, d.h. das Reformatgas, in den Anodenteil 6 des Brennstoffzellensystems eingeleitet werden. Der katalytische Brenner 7 wird mit Wasserstoff, den den Anodenteil ungenutzt verläßt, weiterbetrieben, um den Reformierungsreaktor 1, soweit erforderlich, auf Temperatur zu halten. Dabei kann der katalytische Brenner 7 in nicht gezeigter Weise zusätzlich zur Beheizung eines Verdampfers dienen, der dem Reformierungsreaktor 1 vorgeschaltet ist. Falls erforderlich, wird dem katalytischen Brenner 7 neben dem vom Brennstoffzellen-Anodenteil 6 kommenden Wasserstoff weiterhin noch Brennstoff in Form von Methanol oder Wasserstoff über die zweite Zwischeneinspeiseleitung 18 zugeführt.

Die Anlage wird in dieser zweiten Betriebsphase betrieben, bis alle Anlagenkomponenten auf ihrer Betriebstemperatur sind. Dann wird die warmgelaufene Anlage auf Normalbetrieb umgestellt, in welchem die Wasserdampfreformierungsreaktion abläuft. Dazu wird dem Reformierungsreaktor 1 das zu reformierende Methanol-/Wasserdampfgemisch zugeführt, das vom vorgeschalteten Verdampfer aus dem flüssig bevorrateten Methanol und Wasser bereitet wird. Die eingangsseitige Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a arbeitet dann als Reformereinheit, solange dies die Temperaturverhältnisse zulassen. Auch der übrige Reaktorteil 1b fungiert nun als

Reformerstufe. Im erzeugten Reformatgas enthaltenes Kohlenmonoxid wird im nachgeschalteten CO-Oxidator in ausreichendem Maß oxidiert, so daß nun ein im wesentlichen aus Wasserstoff bestehender, weitestgehend CO-freier Gasstrom in ausreichender Menge dem Brennstoffzellen-Anodenteil 6 zugeführt werden kann, um durch das Brennstoffzellensystem die benötigte Antriebsleistung des Fahrzeugs erzeugen zu können.

Wenn die verfügbare Wärmeleistung, speziell bei dynamischen Betriebsfällen, nicht groß genug ist, kann die Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a zeitweise im POX-Betrieb gefahren werden, um durch die entsprechende partielle Methanoxidaationsreaktion Wärme bereitzustellen. Je nach Bedarf kann daher die Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a im Normalbetrieb als POX-Einheit exotherm oder als Reformereinheit endotherm gefahren werden. Der jeweilige Betriebsmodus läßt sich anhand des Anteils an zugeführtem sauerstoffhaltigem Gas einstellen. Mehr Sauerstoff begünstigt die partielle Oxidation, weniger Sauerstoff die Reformierungsreaktion. Insbesondere ist bei Bedarf auch eine autotherme Prozeßführung realisierbar, indem das Maß an partieller Oxidation gerade so groß eingestellt wird, daß die dadurch erzeugte Wärme den übrigen Wärmebedarf der Anlage deckt. Der katalytische Brenner 7 braucht daher nicht allein die erforderliche Wärme zu erzeugen. Insbesondere braucht im Normalbetrieb im allgemeinen kein Methanol oder Wasserstoff mehr über die zweite Zwischeneinspeiseleitung 18 zugeführt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Wasserdampfreformierung einer Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffderivat-Ausgangssubstanz mit einem Reformierungsreaktor (1), bei dem

- bei warmgelaufener Anlage im Reformierungsreaktor die zu reformierende Ausgangssubstanz eine Wasserdampfreformierung erfährt und

- beim Kaltstart der Anlage wenigstens ein Teil (1a) des Reformierungsreaktors (1) als Mehrfunktions-Reaktoreinheit in einer ersten Betriebsphase als katalytische Brenneinheit unter Zufuhr eines Brennstoffs und eines sauerstoffhaltigen Gases und in einer anschließenden zweiten Betriebsphase als POX-Einheit zur partiellen Oxidation der Ausgangssubstanz betrieben wird,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß

- kurz vor dem Übergang von der ersten auf die zweite Betriebsphase dem zugeführten Gemisch aus Brennstoff und sauerstoffhaltigem Gas Wasser zudosiert wird und/oder
- der Brennstoffmengenstrom während der ersten Betriebsphase mit steigender Temperatur der Mehrfunktions-Reaktoreinheit erhöht wird und/oder
- der Mengenstrom an sauerstoffhaltigem Gas schon während der ersten Betriebsphase unterstöchiometrisch eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, weiter

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß

der als Mehrfunktions-Reaktoreinheit betriebene Reformierungsreaktorteil (1a) anschließend an den Kaltstart bei warmgelaufener Anlage wenigstens zeitweise als Reformereinheit zur Wasserdampfreformierung der Ausgangssubstanz und/oder als CO-Shiftereinheit betrieben wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, weiter dadurch gekennzeichnet, daß bereits wenige Sekunden nach Beginn der ersten Betriebsphase auf die zweite Betriebsphase übergegangen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, weiter dadurch gekennzeichnet, daß als Brennstoff für die katalytische Verbrennung in der Mehrfunktions-Reaktoreinheit (1a) während der ersten Betriebsphase die zu reformierende Ausgangssubstanz oder Wasserstoff verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, weiter dadurch gekennzeichnet, daß als die Mehrfunktions-Reaktoreinheit ein eingangsseitiger Teil (1a) des Reformierungsreaktors (1) verwendet wird und der übrige Teil (1b) des Reformierungsreaktors während der zweiten Betriebsphase wenigstens bereichsweise als Nachreformierungs- und CO-Shiftkonverterstufe fungiert.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, weiter dadurch gekennzeichnet, daß während der zweiten Betriebsphase Wasser in einem höheren Wasser/Ausgangssubstanz-Verhältnis zudosiert wird als anschließend bei warmgelaufender Anlage.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Reformierungsreaktor (1) austretende Produktgas einem CO-Oxidator (2) zugeführt wird, dem in der ersten Betriebsphase zusätzlich ein Gemisch aus einem Brennstoff und einem sauerstoffhaltigen Gas zwecks katalytischer Verbrennung und in der zweiten Betriebsphase ein sauerstoffhaltiger Gasstrom zur Oxidation von im Produktgas des Reformierungsreaktors (1) enthaltenem Kohlenmonoxid zugeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, weiter  
dadurch gekennzeichnet, daß  
ein mit dem Reformierungsreaktor (1) in Wärmekontakt stehender  
katalytischer Brenner (7) in der ersten Betriebsphase von einem  
zugeführten Brennstoff/Sauerstoff-Gemisch und anschließend min-  
destens teilweise vom Produktgas des Reformierungsreaktors (1)  
gespeist wird.

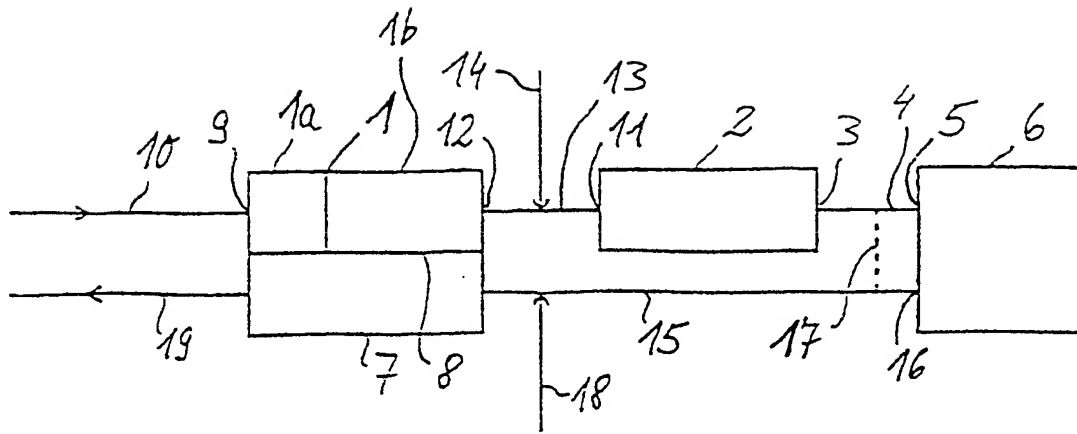


Fig. 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No

PCT/EP 98/08174

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01B3/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01B H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 132 108 A (GEN ELECTRIC) 4 July 1984 see claim 1 ---	1
A	EP 0 217 532 A (JOHNSON MATTHEY PLC) 8 April 1987 cited in the application see claims 5,6 ---	1
A	FR 1 417 757 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 9 February 1966 cited in the application ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 382 (C-535), 12 October 1988 & JP 63 129002 A (HITACHI LTD), 1 June 1988 cited in the application see abstract ---	1
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 1999

Date of mailing of the international search report

07/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. Application No

PCT/EP 98/08174

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 23 587 A (DAIMLER BENZ AG) 11 January 1996 cited in the application see column 2, line 38 - column 3, line 21 -----	1
A	WO 96 00186 A (JOHNSON MATTHEY PLC ;EDWARDS NEIL (GB); FROST JONATHON CHARLES (GB) 4 January 1996 cited in the application see example 1 -----	1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter national Application No

PCT/EP 98/08174

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2132108 A	04-07-1984	US 4473622 A DE 3345958 A JP 59141406 A	25-09-1984 28-06-1984 14-08-1984
EP 0217532 A	08-04-1987	AT 47705 T AU 6215686 A CA 1290548 A JP 2079113 C JP 7098641 B JP 62059501 A US 4789540 A	15-11-1989 05-03-1987 15-10-1991 09-08-1996 25-10-1995 16-03-1987 06-12-1988
FR 1417757 A	09-02-1966	BE 657241 A NL 6414748 A	16-04-1965 21-06-1965
DE 4423587 A	11-01-1996	NONE	
WO 9600186 A	04-01-1996	AT 174871 T AU 683760 B AU 2749295 A CA 2193115 A DE 69506869 D EP 0766643 A ES 2126292 T JP 10502047 T US 5762658 A	15-01-1999 20-11-1997 19-01-1996 04-01-1996 04-02-1999 09-04-1997 16-03-1999 24-02-1998 09-06-1998

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C01B3/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C01B H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 132 108 A (GEN ELECTRIC) 4. Juli 1984 siehe Anspruch 1 ---	1
A	EP 0 217 532 A (JOHNSON MATTHEY PLC) 8. April 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 5,6 ---	1
A	FR 1 417 757 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 9. Februar 1966 in der Anmeldung erwähnt ---	1
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. April 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Clement, J-P

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 382 (C-535), 12. Oktober 1988 & JP 63 129002 A (HITACHI LTD), 1. Juni 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ---	1
A	DE 44 23 587 A (DAIMLER BENZ AG) 11. Januar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 2, Zeile 38 - Spalte 3, Zeile 21 ---	1
A	WO 96 00186 A (JOHNSON MATTHEY PLC ;EDWARDS NEIL (GB); FROST JONATHON CHARLES (GB) 4. Januar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiel 1 -----	1

# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08174

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2132108 A	04-07-1984	US 4473622 A	25-09-1984
		DE 3345958 A	28-06-1984
		JP 59141406 A	14-08-1984
EP 0217532 A	08-04-1987	AT 47705 T	15-11-1989
		AU 6215686 A	05-03-1987
		CA 1290548 A	15-10-1991
		JP 2079113 C	09-08-1996
		JP 7098641 B	25-10-1995
		JP 62059501 A	16-03-1987
		US 4789540 A	06-12-1988
FR 1417757 A	09-02-1966	BE 657241 A	16-04-1965
		NL 6414748 A	21-06-1965
DE 4423587 A	11-01-1996	KEINE	
WO 9600186 A	04-01-1996	AT 174871 T	15-01-1999
		AU 683760 B	20-11-1997
		AU 2749295 A	19-01-1996
		CA 2193115 A	04-01-1996
		DE 69506869 D	04-02-1999
		EP 0766643 A	09-04-1997
		ES 2126292 T	16-03-1999
		JP 10502047 T	24-02-1998
		US 5762658 A	09-06-1998